ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ " ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису
УДК 615.012.014

ДЯЧОК ВАСИЛЬ ВОЛОДИМИРОВИЧ

МАСООБМІН ПРИ ЕКСТРАГУВАННІ ФОСФОЛІПІДІВ ІЗ ОРГАНІЧНОЇ СИРОВИНИ

05.17.08 - процеси і апарати хімічної технології

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів - 1994

ЛННБ України ім.В.Стефаника
00756349 (Y)

Ав 31, 613

хімічної інженерії та промислової
ту "Львівська політехніка"

Науковий керівник - заслужений діяч науки і техніки України,
доктор технічних наук, професор
Акселькруд Григорій Абрамович

Офіційні опоненти - доктор технічних наук, професор
Радченко Леонід Борисович

- кандидат технічних наук
Мальований Мирослав Степанович

Провідна установа - Львівське підприємство лікарських препаратів "Львівлікпрепарати"

Захист відбудеться "31" січня 1995 р.
о 15^{00} на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 068.36.03
при Державному університеті "Львівська політехніка" за адресою:
290046, Львів-13, пл. Св. Юра 3/4, корп. 8, ауд. 339.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Державного університету "Львівська політехніка" за адресою: Львів-13, вул. Професорська 1.

Автореферат розіслано "30" грудня 1994 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої
ради Д 068.36.03
доктор хімічних наук, професор В.М.Жизневський

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Ав-31.615

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми. Фосфоліпіди (фосфатиди) - складні ліпіди, до складу молекул яких входять багатоатомний спирт, залишки жирних кислот (пальмітинової, стеаринової, олеїнової...), азотистих основ та фосфату. В природі фосфоліпіди містяться у всіх тканинах рослинного та тваринного походження. Але особливо багато їх в насінні масловмісної рослинної сировини і їх кількість може досягати 1-1,5%, а в тканинах тваринного організму - до 10% (яєчний жовток, мозок тварин...). Однією із важливих функцій фосфоліпідів є поверхнева активність, цим обумовлено їх використання в косметології та медицині, як речовин, що володіють високою емульгуючою здатністю. Фосфоліпіди входять до складу ряду лікарських препаратів "Ліпостабіл", "Есенціале" та інші. Але найбільша цінність полягає їх у здатності в присутності води утворювати замкнуті мембранні структури - ліпосоми. В медицині ліпосома - це контейнер для цілеспрямованого транспорту лікарської речовини до місця ураження. Використання ліпосом, як мікрокапсул для введення лікарських речовин має ряд переваг: мембрана ліпосом формується з природніх фосфоліпідів, які, потрапляючи в організм, включаються в обмінні процеси і не накопичуються в тканинах; речовина внесена в середину ліпосоми захищається від швидкого ферментативного порушення; завдяки здатності фосфоліпідів взаємодіяти з мембранами клітин, стає можливим введення всередину клітин речовин, проникність яких обмежена (ДНК); стає можливим перенос лікарських речовин, які закладені у ліпосому через шкіру при використанні їх у мазях чи компресах. Виходячи з цього, дослідження питання розширення природньої сировинної бази, визначення оптимальних параметрів процесу екстрагування і розділення суміші фосфоліпіди - екстрагент є дуже важливим.

Дисертаційна робота є складовою частиною науково-дослідної роботи кафедри хімічної інженерії та промислової екології Державного університету "Львівська політехніка" з проблем "Розробка безвідходних технологій хімічних виробництв" і виконана у відповідності з науково-технічною програмою Міністерства освіти України (N держ. реєстрації 0186005?909).

Мета роботи. Теоретичне обґрунтування та експериментальне дослідження закономірностей процесу масообміну при екстрагуванні фосфоліпідів із органічної сировини, встановленні оптимальних параметрів екстрагування та розробленні технологічної схеми одержання фосфоліпідів в промислових умовах.

Наукова новизна роботи. Досліджено механізм процесу екстрагування фосфоліпідів з органічної сировини, який не співпадає з традиційними уявленнями про хід масообміну в системі тверде тіло-рідина; побудовано математичну модель процесу екстрагування та встановлено умови максимального вилучення фосфоліпідів із органічної сировини; оцінено значення коефіцієнтів дифузії фосфоліпідів в рослинній сировині; вперше застосовано мембранну технологію та послідовний адсорбційно - десорбційний процес для концентрування розчину фосфоліпідів.

Практичне значення роботи. На основі отриманих експериментальних та теоретичних даних розроблена технологічна схема екстрагування фосфоліпідів із органічної сировини та проект технічних умов на кінцевий продукт виробництва; на базі математичної моделі розроблений метод розрахунку процесу екстрагування із подрібненого та цільного насіння; доведено необхідність проводити процес при малому значенні в=М/W для максимального вилучення фосфоліпідів; одержана дослідна партія розчину фосфоліпідів на а/т "Галичфарм" згідно розробленої технології, очікуваний економічний ефект в цінах 1990 року складав один млн. карбованців.

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи обговорювались на 1-конгресі світової федерації Українських фармацевтичних товариств, м. Львів, 1994 р., а також на щорічних науково- теоретичних конференціях професорсько-викладацького складу Держуніверситету "Львівська політехніка" (Львів, 1990-1994).

Публікації. По темі дисертації опубліковано 5 наукових праць, з них одні тези доповіді на 1- конгресі світової федерації Українських фармацевтичних товариств.

Автор захищає:

- математичну модель процесу екстрагування фосфоліпідів з органічної сировини;
- положення про умови встановлення рівноваги при екстрагуванні фосфоліпідів етиловим спиртом;
- твердження, що процес екстрагування неподрібненої рослинної сировини протікає по внутрішньодифузійному механізму із змінним коефіцієнтом дифузії, а подрібнення до розмірів $1\ 10^{-3}$ м приводить до зміни механізму на зовнішньодифузійний;
- твердження про необхідність проведення процесу при малому

значенні в ;

- обгрунтування можливостей використання мембранної технології або послідовного проведення адсорбційно-десорбційних процесів для концентрування розчину фосфоліпідів;

- технологію одержання фосфоліпідів з органічної сировини.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, п'ятьох розділів, основних висновків, списку використаної літератури і додатку. Матеріали викладені на 146 сторінках машинописного тексту, ілюструються 31 рисунком і 15 таблицями. Список літератури містить 149 найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі обгрунтована доцільність і актуальність роботи, викладена мета роботи, її практичне значення для науки і техніки, суть виконаних досліджень.

У першому розділі викладений літературний огляд, в якому розглянуто загальну будову молекул фосфоліпідів, місця їх локалізацій в органічній сировині, властивості та застосування. Приведені основні теоретичні положення масообміну в системі тверде тіло-рідина, а також розглянуто основні фактори, що можуть впливати на кінетику екстрагування органічної сировини. Сформульовані мета і задача досліджень.

У другому розділі приведена характеристика досліджуваної органічної сировини, та місця локалізації в ній фосфоліпідів. Подані фотографії внутрішньої будови досліджуваних твердих тіл, методики експериментів, аналізу та ідентифікації фосфоліпідів.

Кінетику екстрагування вивчали в апараті з мішалкою при температурі 293°К. В якості екстрагенту використовували спирт етиловий 96%. Кількісний вміст фосфоліпідів в екстракті визначали методом фотоколориметричного аналізу ліпідного фосфору після попередньої мінералізації продуктів екстрагування з наступним утворенням молібденої сині в присутності розчину молібдату натрію. Ідентифікацію продуктів екстрагування проводили з допомогою двохмірної тонкошарової висхідної хроматографії на пластинах силікагелю "Н" фірми "Мерк" /ФРН/ з товщиною шару 0,3 мм. Хроматографію здійснювали в системах: 1-й напрям: хлороформ-метанол-25% розчин аміаку /65-25-2/; 2-й напрям: хлороформ-метанол-оцтова кислота-вода /65-15-10-3/. Проявляли парами йоду. В складі екстракту виявлені такі

фосфоліпіди: лізофосфатидилхолін, фосфатидилхолін, фосфатидилінозитол, фосфатидилсерин, фосфатидилетаноламін, фосфатидилгліцерол, фосфатидні кислоти, лізофосфатидилетаноламін, моногліцеридидигліцериди, нейтральні ліпіди.

Рівновага в умовах екстрагування яєчного порошку, насіння бобів сої, насіння льону та вівса.

Згідно традиційних представлень про екстракційні процеси в системі тверде тіло-рідина в умовах рівноваги концентрація цільових речовин в основній масі екстракту, дорівнює концентрації цих же речовин у розчині, що міститься у вільному об'ємі частинок твердої фази. Відповідно, значення рівноважної концентрації в екстракті C_{1P} визначається вмістом цільових речовин C_M у твердій фазі і ці дві концентрації зв'язуються рівнянням матеріального балансу:

$$MC_M = C_{1P}W \qquad (1)$$

або

$$C_M = C_{1P}/\beta = const \; ; \; де \; \beta = M/W \qquad (2)$$

Проте, як показали дослідження рис.1, у нашому випадку величина $C_{1P}/\beta \neq const$; а зменшується із збільшенням β, або це значить, що навіть в умовах рівноваги концентрація екстракту в основній масі не є рівною концентрації розчину, що міститься в порах та вільному об'ємі частинок твердої фази. Спостерігається нетрадиційний випадок перебігу екстракційного процесу. В зв'язку з тим, рівняння матеріального балансу слід уточнити:

$$MC_0 = VC_P + (W-V)C_{1P} \qquad (3)$$

або

$$C_P = C_{1P} + (C_0 - C_{1P}/\beta)/\eta \quad де \; \eta = V/M \qquad (4)$$

Так як $C_0 > C_{1P}/\beta$ (рис.1), то $C_P > C_{1P}$.

Причина описаного явища полягає в тому, що у вільному об'ємі частинок твердої фази утворюються асоціати молекул фосфоліпідів з молекулами етилового спирту, зв'язані водневими зв'язками, внаслідок чого зростає об'єм ліпіду і зменшується можливість його виходу за межі твердої фази.

При $\beta \to 0$ величина C_{1P}/β прямує до надзвичайно великого значення. Це означає, що чим меншу кількість твердої фази ми візьмемо, при одній і тій же кількості екстрагенту, то вилучатимуться не тільки фосфоліпіди, що містяться у жирових вмістилищах органічної сировини, а також почнуть розчинятися оболонки органоїдів клітин, в склад яких входять фосфоліпіди. Не таке стрімке спадання кривих справа рис.1, пояснюється тим, що асоціати фосфоліпідів утворюються не тільки у вільному об'ємі частинок твердої фази, а і в ос-

новній масі екстракту із ростом його концентрації. Такі асоціати через свої великі об'ємні розміри не можуть повертатися у тверду

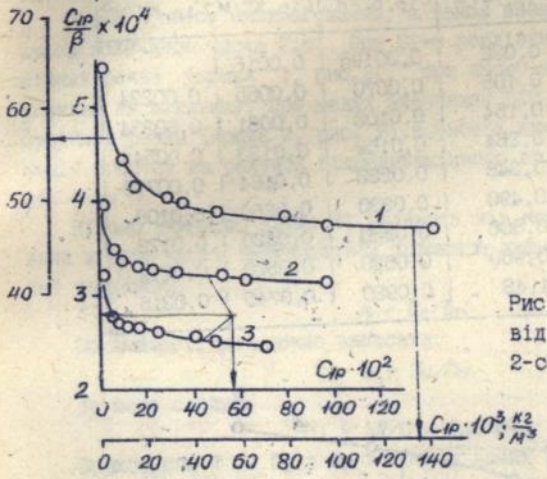

Рис.1.Залежність C_1/β від C_{1P}1-яєчний порошок; 2-соя; 3-льон.

фазу, тобто із ростом β та C_{1P} , $C_{1P/\beta} \to const$. В таб.1 приведені рівноважні концентрації фосфоліпідного фосфору в екстракті одержані при тривалому контакті фаз, при різних співвідношеннях твердої фази до рідкої (β).

Для подальшого аналізу умов рівноваги необхідно мати криві рівноваги, тобто залежність рівноважної концентрації екстракту C_{1P} від концентрації фосфоліпідів у розчині, що міститься у вільному об'ємі частинок твердої фази C_P. Отримані величини зображено графічно на рис. 2. Як слідує з рисунку в умовах рівноваги концентрація у розчині, що міститься у порах твердої фази збільшується із збільшенням рівноважної концентрації екстракту C_{1P}.Проте,починаючи з деякого значення C_{1P},концентрація C_P прямує до постійної величини, тобто збільшення концентрації екстракту не приводить до збільшення концентрації розчину у вільному об'ємі частинок твердої фази. Таке явище пояснюється утворенням асоціатів фосфоліпідів із спиртом, за рахунок виникнення водневих зв'язків у основній масі екстракту,що приводить до збільшення об'єму ліпідів і неможливості останніх до проникнення у пори частинок досліджуваної сировини.

Таблиця 1

Рівноважні концентрації фосфоліпідного фосфору в екстракті

B, [кг/м^3]	яєчний порошок C_{1p}, кг/м^3	соя C_{1p}, кг/м^3	льон C_{1p}, кг/м^3	овес C_{1p}, кг/м^3
5	0,032	0,00195	0,0016	-
20	0,105	0,0070	0,0055	0,00234
30	0,154	0,0103	0,0081	0,00334
50	0,254	0,0169	0,0133	0,00543
70	0,348	0,0233	0,0184	0,00775
100	0,490	0,0330	0,0260	0,0108
166	0,806	0,0530	0,0420	0,0178
200	0,960	0,0630	0,0500	0,0212
300	1,43	0,0930	0,0740	0,0315

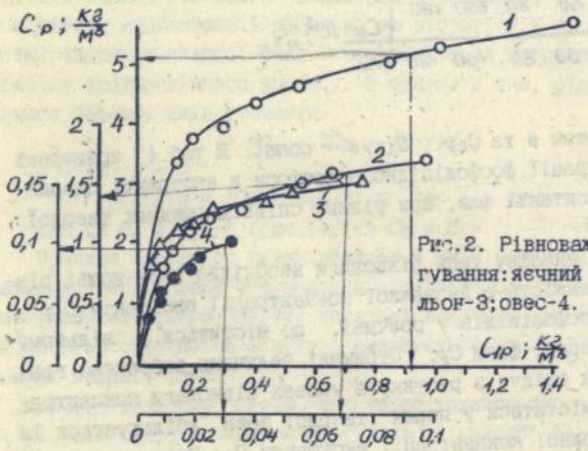

Рис.2. Рівноважні криві екстрагування: яєчний порошок-1; соя-2; льон-3; овес-4.

Екстрагування неподрібненого насіння. Процес екстрагування із насіння визначається швидкістю масопереносу фосфоліпідів в основній клітинній масі (тканинах ендосперму), та опором зовнішньої оболонки (тканин епідерму). Розглядаючи будову насіння, легко по-

мітити суттєву різницю в будові між основною клітинною масою тканин ендосперму та зовнішньою оболонкою (епідерму). Саме остання, в силу високої густини упаковки речовини епідерму, представляє собою основний дифузійний опір процесу.

Режим процесу екстрагування, а також взаємні переходи визначаються величиною числа Біо. При Bi→∞ реалізується внутрішньодифузійний режим (крива 1, рис.3), при якому зміна гідродинаміки не впливає на кінетику. При малих значеннях Біо, виникає зовнішньодифузійний режим (крива 2, рис. 3),в умовах якого можлива інтенсифікація процесу за рахунок гідродинамічного впливу на частинки твердої фази.

Відомо також,що число Bi залежить від коефіцієнта масовіддачі, який в свою чергу визначається товщиною дифузійного шару на поверхні частинок:

$$\kappa = D_0/\delta_0 \qquad (5)$$

По аналогії ми можемо записати:

$$\kappa = D_M/\delta_M \qquad (6)$$

Із чого слідує:

$$Bi = kR/D = D_M R/D\delta_M \qquad (7)$$

Враховуючи $R >> \delta_M$ а $D_M << D$, в даних умовах число Bi перетворюється в постійну, незалежну від гідродинаміки величину.

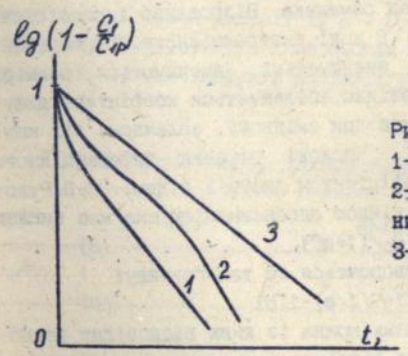

Рис. 3. Режими екстрагування:
1-внутрішньодифузійний режим;
2-внутрішньодифузійний із змінним коефіцієнтом дифузії.
3-зовнішньодифузійний режим;

В табл. 2 приведені результати експериментального дослідження процесу екстрагування із неподрібненої сировини, а на рис. 4 ці ж результати представлені в координатах $lg\,(1-C_1/C_{1P}) - f(t)$.

Режим екстрагування дійсно є внутрішньодифузійний, оскільки значні зміни гідродинаміки (збільшення швидкості обертання мішалки) не вплинуло на положення кінетичних кривих.

Таблиця 2

Екстрагування неподрібненого насіння при значенні
$\beta = 166$ кг/м^3

t, [с]	1800	3600	7200	10800	14400	21600	28800
Соя							
C_{1P} [кг/м^3]	-	0,0156	0,0258	0,0332	0,0357	0,0440	0,0490
Льон							
C_{1P} [кг/м^3]	0,025	0,031	0,037	0,040	0,042	-	-
Овес							
C_{1P} [кг/м^3]	-	0,006	0,0087	0,0093	0,0098	0,0130	0,0150

Проте форма кривих на рис.4, відрізняється від типових кривих внутрішньодифузійного процесу (крива 1, рис.3). Це пояснюється утворенням асоціатів на початку процесу і їх закономірним розпадом в ходом екстрагування. В початковий момент, коли концентрація фосфоліпідів в об'ємі зерна велика, асоціати мають великі розміри і їх проникливість через пори мембран обмежена. Відповідно і коефіцієнт дифузії має найменше значення. В ході екстракційного процесу концентрація фосфоліпідів в зерні зменшується, зменшуються розміри асоціативних комплексів і, відповідно, збільшується коефіцієнт дифузії. Таким чином, процес протікає при змінному, залежному від концентрації, коефіцієнті дифузії. Числові рішення диференційного рівняння дифузії із змінним коефіцієнтом дифузії відомі. С.П.Рудобашта, скориставшись дробово-лінійною апроксимацією, яка має вигляд:

$$D = D_0/[1+aC] \qquad (8)$$

при $a > 0$; яка перетворюється до такого виду:

$$D = D_P/[1+[(1/\varphi)-1]E] \qquad (9)$$

Відомі також серії кривих, кожна із яких відповідає певному значенню $\varphi < 1$, які якісно не відрізняються від кривих рис.4.

Для оцінки коефіцієнтів дифузії фосфоліпідів в насінинах скористалися рішенням системи рівнянь:

$$-V_0 dC/dt = (D_M/\delta_M)F(C-C_1); \qquad (10)$$

$$C_M - C = C_1/\gamma \quad \text{де} \quad \gamma = NV_0/W, \qquad (11)$$

яке має вигляд:

$$(1-C_1/C_{1P}) = -\exp D_M F t/\delta_M V_0 \qquad (12)$$

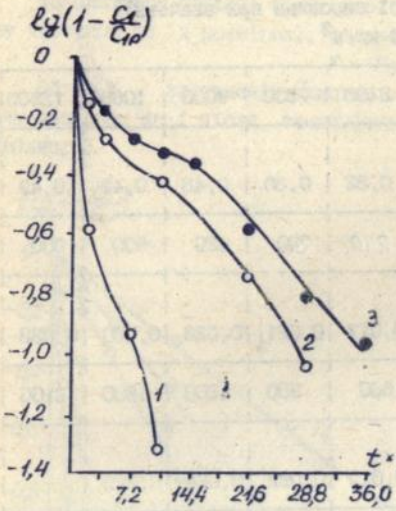

Рис. 4.
Залежність $lg(1-C_1/C_{1p})$ - $f(t)$ для неподрібненого насіння
1-льон; 2-соя; 3-овес.

В логарифмічних координатах рівняння 12 описує пряму лінію, тангенс кута нахилу якої дозволяє приблизно визначити значення коефіцієнтів внутрішньої дифузії $tg\,\alpha = 0,4343D_M F/V_{об_M}$. Екстраполюючи криві рис.4 у прямі лінії ми змогли приблизно знайти середнє значення коефіцієнтів дифузії фосфоліпідів в насінинах (табл.3).

Таблиця 3

Коефіцієти дифузії фосфоліпідів в насінинах

Сировина	Соя	Льон	Овес
$D_{ср}$, ($м^2/с$)	$9,66\cdot10^{-13}$	$3,73\cdot10^{-12}$	$4,74\cdot10^{-12}$

Екстрагування подрібненої сировини. Подрібнення - це один із факторів інтенсифікуючих процес екстрагування. Основним завданням подрібнення, є збільшення площі масообміну. В табл. 4 представлені результати експериментів процесу екстрагування із подрібненої сировини. Ці ж результати для досліджуваної органічної сировини зображені на рис. 5 в координатах $lg(1-C_1/C_{1P})$ - $f(t)$.

Таблиця 4

Екстрагування подрібненої сировини при значенні
$\rho = 100$ кг/м^3

t, [с]	900	1800	3600	5400	7200	9000	10800	12600
Яєчний C_1, кг/м^3	0,08	0,15	0,25	0,32	0,36	0,43	0,49	0,49
t, [с]	60	120	180	240	300	420	600	900
Соя C_1, кг/м^3	0,009	0,013	0,015	0,017	0,021	0,028	0,030	0,033
t, [с]	120	240	360	600	900	1200	1800	2100
Льон C_1, кг/м^3	0,007	0,012	0,015	0,019	0,022	0,026	0,026	-
t, [с]	900	1800	3600	5400	7200	9000	10800	12600
Овес C_1, кг/м^3	0,0022	0,004	0,0069	0,0090	0,097	0,0101	0,0108	0,0108

Оскільки одержані прямі нагадують графік 2 рис. 3, то можна прогнозувати, що процес здійснюється по зовнішньодифузійному механізму. Враховуючи рівні значення концентрацій в основній масі екстракту і у вільному об'ємі твердої фази:

$$(W-V)dC_1/dt = kF(C-C_1); \qquad (13)$$

$$V(C_0-C) = (W-V)C_1: \qquad (14)$$

$$C_0V = WC_{1P}, \qquad (15)$$

де (13)-рівняння кінетики; (14) і (15)-рівняння матеріального балансу. Рішення системи приводить до результату:

$$lg(1-C_1/C_{1P}) = -k*t, \qquad (16)$$

який при різних значеннях $k*$ адекватний рис. 5

$$k = 0,4343k^*F/(1-\varkappa)V \; ; \text{ де } \varkappa=V/W \qquad (17)$$

Із (17) можна визначити коефіцієнт масовіддачі K по відомому значенню $K*$, знайденому із рис. 5.

Для знаходження поверхні масообміну F_0, був проведений статистичний

Із частинок твердої фази органічної сировини (функція розподілу частинок по їх розмірах), а поверхня виходу:

$$F = F_0 \varepsilon \qquad (17)$$

Об'єм V, заповнений спиртом в частинках, визначали зважуванням частинок до і після замочування. Розрахунки представлені в таблиці 5.

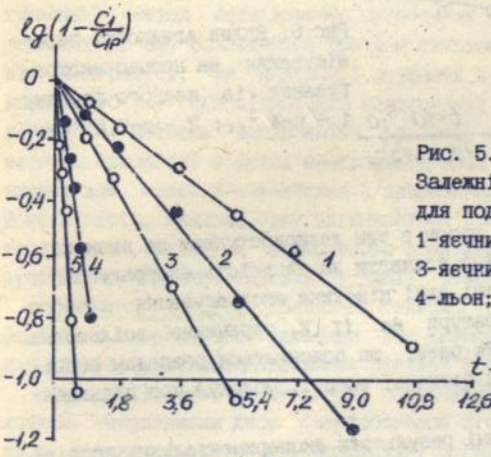

Рис. 5.
Залежність $lg(1-C_1/C_{1p})$ - $f(t)$ для подрібненої сировини
1-ячний порошок; 2-овес; 3-ячний порошок при 300К; 4-льон; 5-соя.

Таблиця 5

Визначення коефіцієнту масовіддачі K при $\varepsilon \ll 1$

Сировина	V [м^3]	F_0 [м^2]	ε	$K\varepsilon$ [1/с]	K [м/с]
Ячний порошок	$3{,}90\cdot10^{-6}$	0,15	0,326	$0{,}8\cdot10^{-4}$	$1{,}39\cdot10^{-8}$
Соя	$4{,}66\cdot10^{-7}$	1,91	0,0394	$16{,}6\cdot10^{-4}$	$2{,}38\cdot10^{-6}$
Льон	$4{,}73\cdot10^{-7}$	0,39	0,095	$9{,}3\cdot10^{-4}$	$2{,}70\cdot10^{-8}$
Овес	$1{,}55\cdot10^{-8}$	0,35	0.099	$1{,}3\cdot10^{-4}$	$1{,}33\cdot10^{-6}$

Таким чином, можна зробити висновок, що в умовах даних експериментів процес екстрагування лімітується зовнішньою дифузією.

Дійсно: 1) аналогія рис.5 з кривою 2 рис.3; 2) коефіцієнти масовіддачі величини одного порядку ; 3) швидкість перемішування суттєво впливає на швидкість процесу (рис.6).

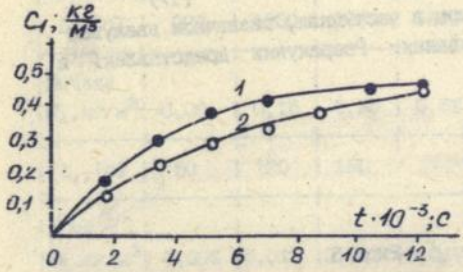

Рис.6. Вплив швидкості перемішування на процес екстрагування із яєчного порошку 1 - n=4 $^{1}/_{c}$; 2 - n=2,5 $^{1}/_{c}$.

Температура є вагомим і разом з тим легкодоступним на практиці фактором, змінюючи який, можна впливати на швидкість екстрагування. Як показали експериментальні дані кінетики екстрагування яєчного порошку, підвищення температури на 17 К, спричиняє збільшення коефіцієнту масовіддачі в 24 рази, що пояснюється розпадом асоціатів внаслідок збільшення кінетичної енергії молекул при підвищенні температури.

У третьому розділі подані результати експериментальних досліджень по визначенню фільтруючих опорів осадків досліджуваної органічної сировини. Для опису кінетики процесу фільтрації в шарі сировини використано рівняння виду:

$$\tau/v = Mv + N \qquad (19)$$

де $M = \mu r_0 x_0 / 2 PS^2$; $N = \mu R_{ф.п.} / PS$; при P - const; T - const.

Таблиця 6

Значення питомих опорів осадків та середній розмір частинок твердої фази досліджуваної органічної сировини

Сировина	Яєчний порошок	Соя	Льон	Овес
r_0, [м$^{-2}$]	$1,17 \cdot 10^{13}$	$2,56 \cdot 10^{13}$	$9,78 \cdot 10^{12}$	$5,74 \cdot 10^{12}$
$d_{ср}$, [м]	$2,20 \cdot 10^{-4}$	$5,52 \cdot 10^{-5}$	$7,16 \cdot 10^{-4}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$

У четвертому розділі приведені результати експериментальних досліджень по методах концентрування розчину фосфоліпідів: а саме-метод випаровування, метод послідовного проведення адсорбції-десорбції та метод мембранного розділення.

Концентрування розчину фосфоліпідів шляхом випаровування проводили в умовах вакууму. Це найбільш поширений метод концентрування на практиці, проте вимагає великих енергетичних затрат. Менш енергоємним є метод послідовного проведення адсорбції фосфоліпідів з великого об'єму розведеного розчину твердим поглиначем при пониженій температурі, та десорбції останніх в цей розчин, але значно меншого об'єму при підвищеній температурі. Менш енергоємнішим порівняно з методом випарювання, та менш трудоємнішим порівняно з методом адсорбції є метод мембранного розділення. Мембрана є проникною для молекул розчинника і непроникною для асоціатів молекул фосфоліпідів, завдяки чому здійснюється концентрування без фазових перетворень. Механізм мембранного розділення в даному випадку базується на принципі ультрафільтрації. Селективність мембрани ф-95%.

У п'ятому розділі приведена технологічна схема одержання фосфоліпідів з органічної сировини, яка включає такі стадії: екстракцію, фільтрацію, концентрування розчину фосфоліпідів.

В апарат I (див. схему рис.7) обладнаний мішалкою, паровою оболонкою, неправдивим дном (перфорованою сіткою) та відкидною нижньою кришкою завантажують подрібнену органічну сировину етиловий спирт 96% та включають перемішування. Вміст апарату при безперервному перемішуванні витримують до встановлення рівноваги. Тоді апарат I через нижній спуск та систему трубопроводів з'єднують з проміжним збірником II. Подачею вакуму у збірник II та систему трубопроводів здійснюють фільтрацію фосфоліпідів. Фільтрат збирають у збірнику II, а до осадку в апараті I завантажують свіжу порцію етилового спирту в кількості рівній масі твердої фази завантаженої на екстракцію, включають мішалку та перемішують 5-10 хвилин. Тоді проводять фільтрацію аналогічно описаній вище. Фільтрат приєднують до основного розчину у збірнику II, а в осадку проводять регенерацію розчинника методом пуску пару в оболонку апарату I. При нагріванні екстрагент випаровується, пари поступають в теплообмінник IV, конденсуються та збираються у збірнику V. Регенерацію екстрагенту проводять до відсутності запаху етанолу в апараті I. Відпрацьовану сировину (шрот) вивантажують із апарату, методом відкриття нижньої кришки та використовують для кормлення тварин. Розчин фосфоліпідів із збірника II під тиском подається на систему мембран III, де

здійснюється процес ультрафільтрації. Розчинник, що проник через мембрану направляється у збірник V , а звідти використовується для екстракції свіжої сировини. Концентрований розчин фосфоліпідів передають для більш повного концентрування на роторний-вакуум випарювач VI.

ВИСНОВКИ

1. Вперше досліджено масообмін при екстрагуванні фосфоліпідів із органічної сировини, а також методи розділення системи фосфоліпіди - етиловий спирт.

2. Доведено, що процес екстрагування з цільного насіння відбувається у внутрішньодифузійному режимі, в той час, як екстрагування із подрібненої сировини відбувається у зовнішньодифузійному режимі із змінним коефіцієнтом дифузії в умовах лабораторного експерименту і може бути перетворений у внутрішньодифузійний в промислових умовах при відповідній гідродинаміці.

3. Доведено, що для максимального вилучення фосфоліпідів із органічної сировини процес слід проводити при малих значеннях параметру $\beta = M/W$.

4. Показано, що процес екстрагування фосфоліпідів з органічної сировини спиртом не можна пояснити не враховуючи явища асоціації і утворення асоціативних комплексів.

5. Процес екстрагування може відбуватися як з цілих зерен сировини, так і з подрібнених зерен, причому в обох випадках досягається одна і та ж кінцева концентрація при різному часі екстрагування. З'ясовано, що подрібнення рослинної сировини до розмірів менших $1 \cdot 10^{-3}$ м для інтенсифікації процесу екстрагування фосфоліпідів проводити не доцільно.

6. Концентрування фосфоліпідів може бути здійснено різними методами, серед яких мембранне розділення в межах температури 0-5° С є найбільш економічно вигідне.

7. Одержана дослідна партія 50%-го розчину фосфоліпідів у напіввиробничих умовах ВО "Львівфарм" згідно розробленої технології. На основі проведених фізико-хімічних випробувань та виробничих досліджень в умовах Івано-Франківського ВО "ТОС", одержаний продукт придатний для використання в якості емульгатора в парфумерно-косметичному виробництві. Очікуваний економічний ефект в цінах 1990 року складав один млн. карбованців.

8. Розроблена технологічна схема одержання фосфоліпідів в промислових умовах з принципово новою компоновкою обладнання.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

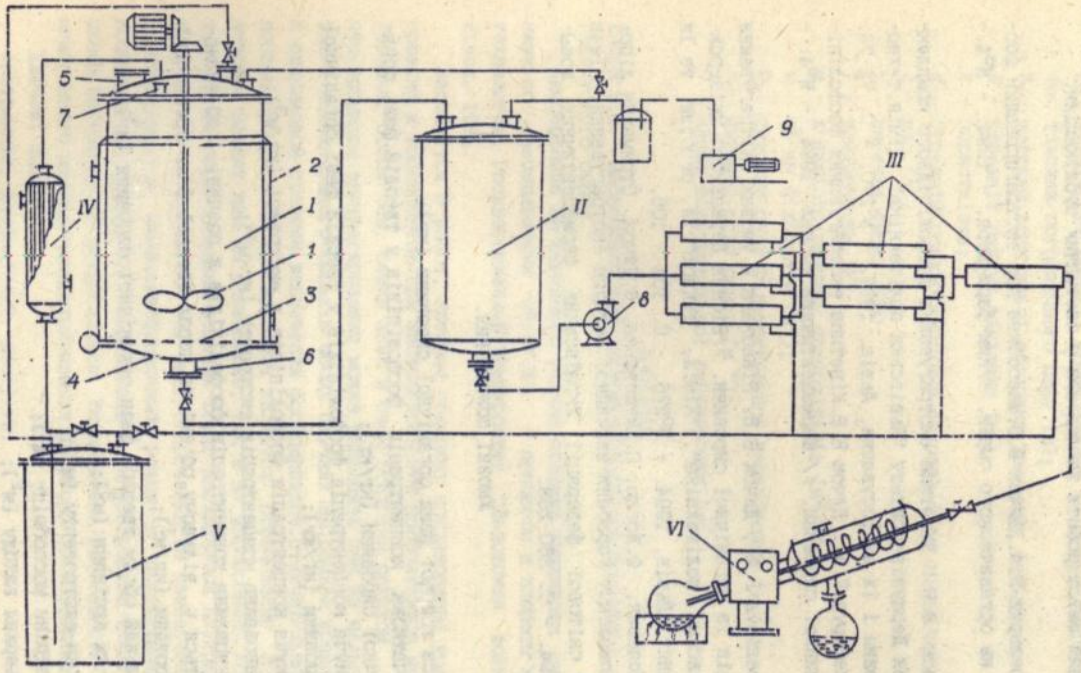

Рис. 7. Технологічна схема одержання фосфоліпідів з органічної сировини

Основний зміст роботи викладений у наступних публікаціях.

1. Аксельруд Г.А.,Дячок В.В.Массобмен при экстрагировании фосфолипидов из органического сырья. //Хим-фарм-журн. - 1994. - №4.- С. 55-57.

2. Дячок В.В. Кінетика екстрагування фосфоліпідного комплексу.//Вісник Держуніверситету "Львівська політехніка", Хімія,технологія речовин і їх застосування, Львів, 1993. - №270. - С. 72-74.

3. Аксельруд Г.А., Дячок В.В.Кінетика екстрагування фосфоліпідів з рослинної сировини. // Фармацевтичний журнал, 1994. - №4. - С.49-50.

4. Аксельруд Г.А., Дячок В.В. Рівновага в умовах екстрагування фосфоліпідів із органічної сировини. //Вісник Державного університету "Львівська політехніка", "Хімія, технологія речовин та їх застосування", Львів, 1994. - №276. - С. 104 - 105.

5. В.Попович, О.Могло, С.Хмелевська, В.Дячок. Отримання ліпофільного комплексу горобини звичайної методом екстрагування.//Тези 1-конгресу світової федерації Українських фармацевтичних товариств. -1994. - С. 260-263.

Умовні позначення.

M - маса твердої фази органічної сировини [кг];

C_0- початкова концентрація фосфоліпідів у твердій фазі органічної сировини [кг/кг];

C - текуча концентрація фосфоліпідів у твердій фазі органічної сировини [кг/кг];

C_1- текуча концентрація фосфоліпідів в екстракті [кг/м^3];

C_{1p}-рівноважна концентрація екстракту [кг/м^3];

C_p- рівноважна концентрація фосфоліпідів в розчині, що знаходяться у вільному об'ємі та порах твердої фази органічної сировини [кг/м^2];

V - вільний об'єм твердої фази органічної сировини [м^3];

V_0- об'єм насінини [м^3];

W - об'єм екстрагенту [м^3];

F_0- поверхня масообміну [м^2];

F - поверхня виходу [м^2];

D - коефіцієнт дифузії фосфоліпідів з основної маси твердої фази органічної сировини [м/с^2];

$D_м$- коефіцієнт дифузії фосфоліпідів в оболонці (епідермі) насінини [м/с^2];

κ - коефіцієнт зовнішньої масовіддачі;
D_o- коефіцієнт дифузії фосфоліпідів в екстрагенті [м/с^2];
d_o- товщина пограничного шару [м];
$\delta_м$- товщина зовнішньої оболонки насінини (епідерми) [м];
R - середній радіус насінини [м];
ε - пористість;
$d_{ср}$-середній розмір частинки твердої фази органічної сировини [м];
t - час [с];
p - перепад тиску [Па];
T - температура [К];
μ - в'язкість розчину фосфоліпідів [м^2/с];
v - об'єм фільтрату [м^3];
$R_ф$- питомий опір фільтрувальної перегородки [м$^{-1}$];
r_o- питомий опір осаду [м$^{-2}$];
S - площа фільтрувальної перегородки [м^2];

АНОТАЦІЯ

Дячок В.В. Массообмен при экстрагировании фосфолипидов из органического сырья.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08. - процессы и аппараты химической технологии, Государственный университет "Львовская политехника", Львов, 1994.

Защищается 5 работ, которые содержат исследования условий равновесия и массообмена при экстрагировании фосфолипидов из яичного порошка, бобов сои, семян льна и овса этиловым спиртом . Показано, что процессы экстрагирования можна выполнять как из цельных семян, так и измельченного сырья. В обоих случаях за разное время приходим к одинаковой степени извлечения фосфолипидов. Отличительной особенностью процесса экстрагирования является образование ассоциатов, которые влияют как на равновесие, так и на массообмен. Установлено, что при экстрагировании цельных семян наблюдается внутридиффузионный режим, в то время, как при экстрагировании из измельченного сырья, константируется внешнедиффузионный режим с переменным значением коэффициента диффузии. Разработана и апробирована технологическая схема производства фосфолипидов. Установлена возможность применения мембранного метода концентрирования раствора фосфофолипидов.

Ключові слова:
екстракція, фосфоліпіди, асоціати.

456781

Ав 31.615

Djachok V.V. Massexchange organic substances.

Thesis on competition aca science on speciality 05.17.08 - process and apparatus of chemical technology, State university "Lviv Polytechnic", Lviv, 1994.

5 scientific papers where containing studies equilibrium and massexchange in the phospholipids extraction from the grains of flax, oats and from beans of soya with ethyl alcohol. It demonstrate that two variants of extraction from the seeds may exist: extraction from unbroken grains; extraction from milled grains. In both variants the final amount of extracted phospholipids is the same, but the difference betwen them lies in the different time of the extraction. Distinctive feature of this extraction process is formation of phospholipid associates with alcohol, which has influence on beth equilibrium and kinetics. The regimes of extraction were determined: pore diffusion within the particles for unbroken grains; mass transfer from the external surface of solid phase to the flowing liquid phase for milling grains. Technological line of phospholipids production was worked out and approbated. A possibility of application of the membranes method of solutions condesensation was established.

Keywords:
extraction, phospholipids, associates.

Підп. до друку 20.12.94 . Формат 60x84 1/16
Папір друк. № 2. Офс.друк. Умовн.друк.арк. 1,25
Умовн.фарб.-відб. 1,25 Умовн.видав.арк. 1,11
Тираж 100 прим. Зам. 531 . Безплатно
ДУЛП 290646 Львів-13, Ст.Бандери, 12
Дільниця оперативного друку ДУЛП
Львів, вул. Городоцька, 266